

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月20日
Date of Application:

出願番号 特願2003-295888
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2003-295888]

出願人 日本碍子株式会社
Applicant(s):

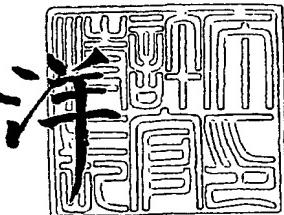
REC'D	07 OCT 2004
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八月



【書類名】 特許願
【整理番号】 WP04463
【提出日】 平成15年 8月20日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B28C 1/16
B01F 7/04
B01F 7/20
B01F 7/26

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 野口 康

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 平井 貞昭

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 森 慎也

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】 渡邊 一平
【氏名又は名称】

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含む骨材粒子原料と、水とを含む成形原料を混合することによって成形用配合物（湿粉）を得、前記成形用配合物（湿粉）を混練することによって坯土を得、前記坯土を、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得るハニカム成形体の製造方法であつて、

前記成形原料を混合する際に、前記成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌して、前記成形原料中に含まれる前記骨材粒子原料のうちの前記微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎することにより、前記凝集塊の粉碎物が均一に分散された成形用配合物（湿粉）を得るハニカム成形体の製造方法。

【請求項2】

前記成形原料を混合する際に、攪拌羽根を有する混合機を用い、その攪拌羽根を 500 rpm 以上で回転させることにより、前記成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌する請求項1に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項3】

前記成形原料を混合する際に、攪拌羽根を有する混合機を用い、その攪拌羽根を 1000 rpm 以上で回転させることにより、前記成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌する請求項1に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項4】

前記骨材粒子原料として、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)微粒子及び／又は平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)微粒子を含むコーチェライト化原料を用いる請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項5】

前記成形原料として、前記骨材粒子原料、前記水の他、造孔材、及びバインダを含むものを用いる請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項6】

前記造孔材として、発泡樹脂からなるマイクロカプセルを用いる請求項5に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項7】

前記成形原料を混合する際に、前記骨材粒子原料に前記水を噴霧しながら混合を行う請求項1～6のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項8】

前記成形が、前記隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金を用いた押出成形である請求項1～7のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項9】

前記骨材粒子原料として、目開きが前記口金のスリット幅の $1/2$ 以下の篩を通過した粉体を含むものを用いる請求項8に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項10】

前記押出成形が、二軸連続成形機を用いた押出成形である請求項8又は9に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項11】

前記押出成形を行う際に、前記坯土を、目開きが $160\sim278\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させた後、前記口金から押し出す請求項8～10のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に記載の製造方法によりハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体を焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得、前記多孔質ハニカム構造体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封

止ハニカム構造体を得、前記目封止ハニカム構造体を焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、前記隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得るハニカムフィルタの製造方法。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか一項に記載の製造方法によりハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封止ハニカム成形体を得、前記目封止ハニカム成形体を焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、前記隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得るハニカムフィルタの製造方法。

【請求項14】

多孔質の隔壁によって区画されることにより形成された多数のセルを有する多孔質ハニカム構造体と、前記多数のセルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部とを備え、一部のセルに導入された被処理流体が前記隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、前記隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタであって、

ストートプリント試験により評価したストート漏洩セル比率が、1セル／1000セル以下であるハニカムフィルタ。

【請求項15】

少なくとも前記多孔質ハニカム構造体が、コーチェライトによって構成されている請求項14に記載のハニカムフィルタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハニカム成形体の製造方法、ハニカムフィルタの製造方法、及びハニカムフィルタ

【技術分野】**【0001】**

本発明は、例えば、集塵用・水処理用のフィルタの製造に好適に用いられるハニカム成形体の製造方法、及びハニカムフィルタの製造方法、並びにハニカムフィルタに関し、詳しくは、小孔、切れ、さざくれ等の内部欠陥の発生を有効に防止し得るハニカム成形体の製造方法、及びハニカムフィルタの製造方法、並びに濾過性能（捕集効率）に優れたハニカムフィルタに関する。

【背景技術】**【0002】**

化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理をはじめとする様々な分野において、公害防止等の環境対策、高温ガスからの製品回収等の用途で用いられる集塵用・水処理用のフィルタに、耐熱性、耐食性、機械的強度に優れるセラミックからなる多孔質ハニカム構造体が用いられている。例えば、ディーゼル機関から排出されるパティキュレート（スト）を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）等の高温、腐食性ガス雰囲気下において使用される集塵用のフィルタに、セラミックからなる多孔質ハニカム構造体が用いられている。

【0003】

多孔質ハニカム構造体を用いたフィルタ（以下、「ハニカムフィルタ」と記す）の例としては、例えば、図1に示すハニカムフィルタ21のように、多孔質ハニカム構造体25の多数のセル23の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封止部22によって目封止した構造のものが挙げられる。このような構造のハニカムフィルタ21によれば、被処理ガスG₁を入口側端面Bからセル23に導入すると、パティキュレート等の夾雜物が隔壁24において捕捉される一方、多孔質の隔壁24を透過して隣接するセル23に流入した処理済ガスG₂が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガスG₁中のパティキュレートが分離された処理済ガスG₂を得ることができる。

【0004】

上記のような多孔質ハニカム構造体は、例えば、セラミック等の骨材粒子原料と、水とを含む成形原料を混合することによって成形用配合物（湿粉）を得、成形用配合物（湿粉）を混練することによって坯土を得、坯土をハニカム形状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、ハニカム成形体を焼成する方法等により製造されるが、このような製造方法により得られた多孔質ハニカム構造体には、小孔、切れ、さざくれ等の内部欠陥が少なからず存在し、これを用いたフィルタの濾過性能（捕集効率）は必ずしも十分なものとは言えなかつた。

【0005】

特に、近年においては、ガスが隔壁を透過する際の圧力損失を低減させ、フィルタの処理能力を向上させることを目的として、隔壁の薄壁化が急速に進行している。このような隔壁の薄い多孔質ハニカム構造体は、その構造上、製造時に小孔、切れ、さざくれ等の内部欠陥が発生し易いため、これらの内部欠陥によるフィルタの濾過性能（捕集効率）の低下が極めて深刻な問題となりつつある。

【0006】

上記内部欠陥の発生は、骨材粒子原料中の微粒子が凝集して形成される粗大な凝集塊の存在が原因であることが知られている。即ち、上記のような製造方法においては、成形方法として、隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金を用いた押出成形を採用することが多いが、このスリットに粗大な凝集塊が詰まることによって、スリットの一部が閉塞され、その部分における坯土の供給が阻害されるため、ハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）に内部欠陥が発生してしまうのである。

【0007】

このような問題を解決するべく、本発明者は、骨材粒子原料を一旦スラリー化し、所定の目開きの篩を通過させて粗大な凝集塊を除去した後に再度粉末化し、その粉末を成形原料の調製に供するハニカムセラミックス構造体の製造方法を提案している（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】国際公開第01/058827号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記のような製造方法は、粗大な凝集塊を除去し、多孔質ハニカム構造体の内部欠陥を防止するという観点からは非常に有効な方法であるものの、骨材粒子原料を一旦スラリー化する必要があるために、工程数が増加し、作業が繁雑になってしまうという問題があった。

【0009】

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、工程数の増加や作業の煩雑化を伴うことなく、簡便に内部欠陥の発生を防止し得るハニカム成形体の製造方法、及びハニカムフィルタの製造方法、並びに内部欠陥が少なく濾過性能（捕集効率）に優れたハニカムフィルタを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、骨材粒子原料と水とを含む成形原料を混合する際に、成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌して、成形原料中に含まれる骨材粒子原料のうちの微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎することによって、上記目的を達成することができるを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下のハニカム成形体の製造方法、及びハニカムフィルタの製造方法、並びにハニカムフィルタを提供するものである。

【0011】

[1] 平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含む骨材粒子原料と、水とを含む成形原料を混合することによって成形用配合物（湿粉）を得、前記成形用配合物（湿粉）を混練することによって坯土を得、前記坯土を、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得るハニカム成形体の製造方法であって、前記成形原料を混合する際に、前記成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌して、前記成形原料中に含まれる前記骨材粒子原料のうちの前記微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎することにより、前記凝集塊の粉碎物が均一に分散された成形用配合物（湿粉）を得るハニカム成形体の製造方法。

【0012】

[2] 前記成形原料を混合する際に、攪拌羽根を有する混合機を用い、その攪拌羽根を 500 r p m 以上で回転させることにより、前記成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌する上記[1]に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0013】

[3] 前記成形原料を混合する際に、攪拌羽根を有する混合機を用い、その攪拌羽根を 1000 r p m 以上で回転させることにより、前記成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌する上記[1]に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0014】

[4] 前記骨材粒子原料として、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミナ(Al_2O_3)微粒子及び／又は平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)微粒子を含むコージェライト化原料を用いる上記[1]～[3]のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0015】

[5] 前記成形原料として、前記骨材粒子原料、前記水の他、造孔材、及びバインダを含むものを用いる上記[1]～[4]のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0016】

[6] 前記造孔材として、発泡樹脂からなるマイクロカプセルを用いる上記〔5〕に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0017】

[7] 前記成形原料を混合する際に、前記骨材粒子原料に前記水を噴霧しながら混合を行う上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0018】

[8] 前記成形が、前記隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金を用いた押出成形である上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0019】

[9] 前記骨材粒子原料として、目開きが前記口金のスリット幅の1/2以下の篩を通過した粉体を含むものを用いる上記〔8〕に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0020】

[10] 前記押出成形が、二軸連続成形機を用いた押出成形である上記〔8〕又は〔9〕に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0021】

[11] 前記押出成形を行う際に、前記坯土を、目開きが $160\sim278\mu m$ のスクリーンを通過させた後、前記口金から押し出す上記〔8〕～〔10〕のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0022】

[12] 上記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の製造方法によりハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体を焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得、前記多孔質ハニカム構造体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封止ハニカム構造体を得、前記目封止ハニカム構造体を焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、前記隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得るハニカムフィルタの製造方法。

【0023】

[13] 上記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の製造方法によりハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封止ハニカム成形体を得、前記目封止ハニカム成形体を焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、前記隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得るハニカムフィルタの製造方法。

【0024】

[14] 多孔質の隔壁によって区画されることにより形成された多数のセルを有する多孔質ハニカム構造体と、前記多数のセルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部とを備え、一部のセルに導入された被処理流体が前記隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、前記隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタであって、ストートプリント試験により評価したストート漏洩セル比率が、1セル/1000セル以下であるハニカムフィルタ。

【0025】

[15] 少なくとも前記多孔質ハニカム構造体が、コーチェライトによって構成されている上記〔14〕に記載のハニカムフィルタ。

【発明の効果】**【0026】**

本発明のハニカム成形体の製造方法及びハニカムフィルタの製造方法は、工程数の増加や作業の煩雑化を伴うことなく、簡便に内部欠陥の発生を防止することができる。また、本発明のハニカムフィルタは、内部欠陥が少なく濾過性能（捕集効率）に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明のハニカム成形体の製造方法、及びハニカムフィルタの製造方法、並びにハニカムフィルタを実施するための最良の形態について具体的に説明するが、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

【0028】**(1) ハニカム成形体の製造方法**

本発明のハニカム成形体の製造方法は、骨材粒子原料と水とを含む成形原料を混合する際に、成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌して、成形原料中に含まれる骨材粒子原料のうちの微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎するものである。このような製造方法は、成形原料の混合工程において、内部欠陥の原因となる凝集塊を粉碎し消失させることができるので、工程数の増加や作業の煩雑化を伴うことなく、簡便に内部欠陥の発生を防止することが可能である。

【0029】**(i) 第1の工程（混合工程）**

第1の工程は、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含む骨材粒子原料と、水とを含む成形原料を混合することによって成形用配合物（湿粉）を得る混合工程である。

【0030】

骨材粒子は、多孔質ハニカム構造体（焼結体）の主たる構成成分となる粒子であり、骨材粒子原料はその原料となる物質である。本発明における骨材粒子原料としては、例えば、コーチェライト化原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素、又はこれらの混合物等が挙げられる。但し、骨材粒子原料はセラミックに限定されるものではなく、金属であってもよい。例えば、金属珪素（Si）—炭化珪素（SiC）焼結体の構成物質となる金属珪素は、本発明における骨材粒子原料となり得る。

【0031】

本明細書にいう「コーチェライト化原料」とは、焼成によりコーチェライトに変換される物質を意味し、例えば、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等を、焼成後の組成がコーチェライトの理論組成（ $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ）となるように混合したもの等が挙げられる。

【0032】

本発明における骨材粒子原料は平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含むものである。このような骨材粒子原料は、その中に含まれる微粒子が凝集してハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）の内部欠陥の原因となる凝集塊を形成し易いが、本発明の製造方法によれば、このような骨材粒子原料を用いた場合でも、内部欠陥が少ないハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）を得ることができる。

【0033】

平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子としては、例えば、コーチェライト化原料中のアルミナ（ Al_2O_3 ）微粒子（平均粒子径 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度）や水酸化アルミニウム（ Al(OH)_3 ）微粒子（平均粒子径 $0.2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度）等が挙げられる。即ち、本発明の製造方法は、骨材粒子原料として、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルミナ（ Al_2O_3 ）微粒子及び／又は平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の水酸化アルミニウム（ Al(OH)_3 ）微粒子を含むコーチェライト化原料を用いる際に好適に用いることができる。

【0034】

なお、本明細書において「平均粒子径」というときは、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、商品名：セディグラフ5000-02型、（株）島津製作所製等）により測定した50%粒子径の値を意味するものとする。

【0035】

本発明における成形原料は、少なくとも、上記骨材粒子原料と、その分散媒となる水を含むものであるが、必要に応じて、この他の添加剤（例えば、造孔材、バインダ、分散剤等

) を含有させてもよい。

【0036】

造孔材は、ハニカム成形体を焼成する際に焼失して気孔を形成させることによって、気孔率を増大させ、高気孔率の多孔質ハニカム構造体を得るための添加剤である。従って、造孔材としては、ハニカム成形体を焼成する際に焼失する可燃物、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等が挙げられるが、中でも、発泡樹脂からなるマイクロカプセル（アクリル樹脂系マイクロカプセル等）を特に好適に用いることができる。発泡樹脂からなるマイクロカプセルは、中空であることから少量の樹脂の添加で高気孔率の多孔質ハニカム構造体を得られることに加え、焼成時の発熱が少なく、熱応力によるクラックの発生を低減することができるという利点がある。

【0037】

バインダは、ハニカム成形時に坯土に流動性を付与し、焼成前のハニカム成形体（ハニカム乾燥体）の機械的強度を維持する補強剤としての機能を果たす添加剤である。バインダとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、又はポリビニルアルコール等を好適に用いることができる。

【0038】

分散剤（界面活性剤）は、骨材粒子原料等の水への分散を促進し、均質な成形用配合物を得るために添加剤である。従って、分散剤としては、界面活性効果を有する物質、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を好適に用いることができる。

【0039】

本発明の製造方法においては、上記の成形原料を混合することによって成形用配合物（湿粉）を得るが、この際に、成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌して、成形原料中に含まれる骨材粒子原料のうちの微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎する点に特徴がある。

【0040】

成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌するためには、従来、粉体の混合に汎用されてきた、攪拌羽根を20～200 rpm程度の低速で回転させる混合機（例えば、シグマニア、リボンミキサ等）では攪拌力・分散力が不十分であり、攪拌羽根を500 rpm以上、好ましくは1000 rpm以上の高速で回転させることができる、攪拌力・分散力に優れた混合機を用いる必要がある。

【0041】

例えば、横型の円筒状ドラム内に、鋸状ないしはシャベル状の攪拌羽根（プローシェア）と、十字ナイフ状の攪拌羽根（チョッパ）とを備え、プローシェアが水平方向に配置された駆動軸を中心に低速で回転し、チョッパが鉛直方向に配置された駆動軸を中心に高速で回転するタイプの混合機であるプローシェアミキサ（例えば、商品名：プローシェアミキサ、太平洋機工（株）製、商品名：WA、ワムジャパン（株）製、商品名：WA-75、ヤマト機販（株）製等）を好適に用いることができる。

【0042】

上記のプローシェアミキサによれば、プローシェアによる浮遊拡散作用と、チョッパによる高速剪断作用とが相俟って、成形原料中に含まれる微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎し、凝集塊の粉碎物が均一に分散された成形用配合物（湿粉）を得ることができる。

【0043】

また、縦型の円筒状ドラム内に、エンペラ状の下段攪拌羽根とリング状の上段攪拌羽根とからなる多段羽根を備え、この多段羽根が鉛直方向に配置された駆動軸を中心に高速で回転するタイプの混合機であるヘンシェルミキサ（例えば、商品名：三井ヘンシェルミキサ、三井鉱山（株）製等）を好適に用いることができる。

【0044】

上記のヘンシェルミキサによれば、下段攪拌羽根による成形原料の上方への巻き上げ作用と、上段攪拌羽根による強力な剪断作用とが相俟って、成形原料中に含まれる微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎し、凝集塊の粉碎物が均一に分散された成形用配合物（湿粉）を得ることができる。

【0045】

なお、本発明において「凝集塊の粉碎物」というときは、凝集塊が完全に粉碎され、一次粒子である微粒子の状態に戻ったものの他、凝集塊が完全には粉碎されないまでも、その粒子径が小さくなつたものをも含むものとする。この際、凝集塊の粉碎物の平均粒子径は $200\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下とすることが更に好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることが特に好ましい。

【0046】

攪拌時間については特に制限はないが、例えば、攪拌羽根を 500 rpm で回転させた場合には $5\sim30$ 分、 1000 rpm で回転させた場合には $3\sim20$ 分とすることが好ましい。攪拌時間が上記範囲未満であると、凝集塊の粉碎が不十分になり易く、ハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）の内部欠陥の発生を防止することができなくなるおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超えると、混合機の磨耗が進行し易く、その耐用時間が短縮されるおそれがある点において好ましくない。

【0047】

本発明の製造方法は、成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌するので、微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎するという効果の他、成形原料の構成成分を均一に分散させるという効果をも有している。例えば、造孔材として好適に用いられる発泡樹脂からなるマイクロカプセル等はその比重が小さいが故に、シグマニアやリボンミキサ等の攪拌力・分散力が不十分な混合機では、成形原料中において均一に分散させることが困難であったが、本発明の製造方法によれば、このような比重の小さい構成成分も均一に分散させることができる。

【0048】

即ち、本発明の製造方法は、成形原料中に、造孔材として発泡樹脂からなるマイクロカプセルを含むものを用いる際に好適に用いることができる。このような製造方法では、成形用配合物（ひいては坏土、ハニカム成形体）の造孔材含有率が部位によってばらつく現象を回避できるので、部位による気孔率のばらつきがない多孔質ハニカム構造体を得ることができると点において好ましい。

【0049】

分散媒である水についても、成形原料の他の構成成分と一緒に混合しようとすると均一に分散させることが困難である場合が多い。従って、本発明の製造方法においては、成形原料を混合する際に、骨材粒子原料に水を噴霧しながら混合を行うことが好ましい。こうすることにより、成形用配合物（ひいては坏土、ハニカム成形体）の含水率が部位によってばらつく現象を回避できるので、部位による気孔率のばらつきがない多孔質ハニカム構造体を得ることが可能となる。

【0050】

坏土の成形方法として、坏土を隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金を用いて押出成形する方法を探る場合には、骨材粒子原料として、目開きが口金のスリット幅の $1/2$ 以下の篩を通過した粉体を含むものを用いることが好ましい。予め、骨材粒子原料中の粗粒分を除去しておくことにより、ハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）の内部欠陥の発生をより効果的に防止することができる。

【0051】

なお、篩を通過した粉体を「含むもの」を用いることとしたのは、粗粒分を有する骨材粒子原料のみについて篩を通過させればよく、粗粒分を有しない微粒子状の原料（アルミニナや水酸化アルミニウム等）については、必ずしも篩を通過させる必要がないことを意味するものである。

【0052】

(ii) 第2の工程（混練工程）

第2の工程は、上記のようにして得られた成形用配合物（湿粉）を混練することによって坯土を得る混練工程である。

【0053】

この混練は、従来公知の混練機、例えば、シグマニーダ、バンパリーミキサ、スクリュー式の押出混練機等により行うことができる。特に、成形用配合物（ひいては坯土）中に含まれるエアを脱気させるための真空減圧装置（例えば、真空ポンプ等）を備えた混練機（いわゆる真空土練機）を用いると、欠陥が少なく、成形性の良好な坯土を得ることができるとおいて好ましい。

【0054】

本発明の製造方法においては、まず、シグマニーダによる混練を行い、更に、真空減圧装置を備えたスクリュー式の押出混練機による混練を行って、円筒状に押し出された坯土を得ることが好ましい。

【0055】

(iii) 第3の工程（成形工程）

第3の工程は、上記のようにして得られた坯土を、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得る成形工程である。

【0056】

本明細書にいう「ハニカム形状」とは、例えば、図2に示す多孔質ハニカム構造体1のように、隔壁4によって多数のセル3が区画・形成された形状を意味する。ハニカム成形体の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図2に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、ハニカム成形体のセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）についても特に限定はされず、例えば、図2に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができる。

【0057】

成形の方法についても特に制限はなく、押出成形、射出成形、プレス成形等の従来公知の成形法を用いることができるが、中でも、上記のようにして得られた坯土を隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金を用いて押出成形することが好ましい。このような方法により、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有するハニカム成形体を簡便に得ることができる。

【0058】

押出成形を行う装置については特に限定されず、従来公知の押出成形機（例えば、ラム式押出成形機等）により行うことができるが、中でも、二軸連続成形機を用いることが好ましい。二軸連続成形機は、他の押出成形機と比較して、均一な成形体を得ることができる点において好ましい。

【0059】

なお、押出成形を行う際には、坯土を、目開きが $160\sim278\mu m$ のスクリーンを通過させた後に口金から押し出すことが好ましい。こうすることにより、万が一、上記の混合工程において凝集塊を粉碎できなかった場合でも、その凝集塊を除去することができるため、より確実にハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）の内部欠陥の発生を防止することができる。

【0060】

なお、スクリーンの目開きが上記範囲未満であると、スクリーンが破損し易い点において好ましくなく、上記範囲を超えると、凝集塊を除去することが困難となり、ハニカム成形体（ひいては多孔質ハニカム構造体）の内部欠陥の発生を防止することができなくなるおそれがある点において好ましくない。

【0061】

乾燥の方法にも特に限定はなく、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法を用いることができる。但し、ハニカム成形体全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点において熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

【0062】

(2) ハニカムフィルタの製造方法

本発明のハニカムフィルタの製造方法は、上記のハニカム成形体の製造方法によりハニカム成形体を得、ハニカム成形体を焼成することによって多孔質ハニカム構造体を得、多孔質ハニカム構造体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封止ハニカム構造体を得、目封止ハニカム構造体を焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得るものである。このような製造方法は、内部欠陥が少ないハニカム成形体を使用しているので、濾過性能（捕集効率）に優れたハニカムフィルタを製造することが可能である。

【0063】

多孔質ハニカム構造体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止する方法は特に限定されないが、例えば、多孔質ハニカム構造体の一方の端面に、粘着シートを貼着し、画像処理を利用したレーザ加工等によりその粘着シートの目封止すべきセルに対応する部分のみに孔開けをしてマスクとし、そのマスクが貼着された多孔質ハニカム構造体の端面をセラミックスラリー中に浸漬し、多孔質ハニカム構造体の目封止すべきセルにセラミックスラリーを充填して目封止部を形成し、これと同様の工程を多孔質ハニカム構造体の他方の端面についても行った後、目封止部を乾燥し、焼成する方法が挙げられる。

【0064】

セラミックスラリーは、少なくとも骨材粒子原料と分散媒（例えば、水等）を混合することにより調製することができる。更に、必要により、バインダ、分散剤等の添加剤を加えてもよい。骨材粒子原料の種類は特に限定されないが、ハニカム成形体の原料として用いた骨材粒子原料と同一のものを好適に用いることができる。バインダとしては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の樹脂、分散剤としては、特殊カルボン酸型高分子界面活性剤を用いることが好ましい。

【0065】

セラミックスラリーの粘度は5～50Pa·sの範囲内に調整することが好ましく、10～30Pa·sの範囲に調整することができるより好ましい。セラミックスラリーの粘度が低すぎると、ヒケ欠陥が発生し易くなる傾向がある。スラリーの粘度は、例えば、骨材粒子原料と分散媒（例えば、水等）との比率、或いは分散剤の量等によって調整することができる。

【0066】

焼成とは、骨材粒子原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件（温度・時間）は、ハニカム成形体の焼成、目封止部の焼成とも、これらを構成する骨材粒子原料の種類により異なるため、使用する骨材粒子原料の種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例えば、コーチェライト化原料を骨材粒子原料として用いる場合には、1410～1440℃の温度で、3～7時間焼成することが好ましい。焼成条件（温度・時間）が上記範囲未満であると、骨材粒子原料の焼結が不十分となるおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超えると、生成したコーチェライトが溶融するおそれがある点において好ましくない。

【0067】

なお、焼成の前、或いは焼成の昇温過程において、ハニカム成形体や目封止部中の有機物（バインダ、造孔材、分散剤等）を燃焼させて除去する操作（仮焼）を行うと、有機物の除去をより促進させることができる点において好ましい。バインダの燃焼温度は200℃程度、造孔材の燃焼温度は300℃程度であるので、仮焼温度は200～1000℃程度

とすればよい。仮焼時間は特に限定されないが、通常は、10～100時間程度である。

【0068】

また、本発明のハニカムフィルタは、上記のハニカム成形体の製造方法によりハニカム成形体を得、ハニカム成形体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封止ハニカム成形体を得、目封止ハニカム成形体を焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得る方法によっても製造することができる。

【0069】

上記のような製造方法は、先の製造方法と同様に、内部欠陥が少ないハニカム成形体を使用しているので、濾過性能（捕集効率）に優れたハニカムフィルタを製造することが可能であることに加え、ハニカム成形体の焼成と目封止部の焼成を一時に行うことができるので、焼成操作を少なくすることができ、より簡便にハニカムフィルタを得ることができるという利点がある。なお、この製造方法における目封止、焼成は、先の方法と全く同様に行うことができる。

【0070】

(3) ハニカムフィルタ

本発明のハニカムフィルタは、多孔質の隔壁によって区画されることにより形成された多数のセルを有する多孔質ハニカム構造体と、多数のセルの一方の開口部と他方の開口部と互い違いに目封止する目封止部とを備え、一部のセルに導入された被処理流体が隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたものであり、ストートプリント試験により評価したストート漏洩セル比率が、1セル／1000セル以下である点に特徴がある。

【0071】

本発明にいう「ストートプリント試験」とは、ハニカムフィルタの一方の端面側からセル内に粒子を流し込み、他方の端面側に密着させた通気性のあるスクリーンに捕集された粒子の像によりハニカムフィルタの内部欠陥を検査する方法である（例えば、特公平5-658号公報参照）。

【0072】

ストートプリント試験は、図3に示すような、ハニカムフィルタ21をその周縁部を気密的に封止した状態で支承する支持台32と、支持台32に連結された、黒鉛粒子を含むガスを供給するストートジェネレータ34と、黒鉛粒子を捕集するスクリーン36と、スクリーン36を透過したガスを回収する排気筒38とからなる検査装置31を用いて行うことができる。なお、符号40は給気管、符号42は切替弁、符号44は排気管、符号46は押さえメッシュを示す。

【0073】

即ち、支持台32上にハニカムフィルタを載置し、ハニカムフィルタの上端面にスクリーン36を密着させた後、そのスクリーン36の上から排気筒38をセットし、ハニカムフィルタ及びスクリーン36を支持台32と排気筒38の間に挟持した状態で固定する。この状態でストートジェネレータ34から供給される黒鉛粒子を含むガスをハニカムフィルタ21の一方の端面側からセル23内に流し込み、他方の端面側に密着させた通気性のあるスクリーン36に捕集された黒鉛粒子の像を観察する。

【0074】

ハニカムフィルタ21の隔壁24等に内部欠陥が全くない場合には、黒鉛粒子はハニカムフィルタ21の隔壁24において捕捉されるため、スクリーン36に黒鉛粒子の像が形成されることはない。一方、ハニカムフィルタ21の隔壁24等に内部欠陥が存在する場合には、黒鉛粒子はハニカムフィルタ21の隔壁24を通過して隣接するセル23に流入し、スクリーン36に捕集されるため、スクリーン36に黒鉛粒子の像が形成される。

【0075】

上記のような検査を行った後、スクリーンに形成された黒鉛粒子の像が形成されたセル数

を1000セル当たりのセル数に換算したものがストー漏洩セル比率である。本発明のハニカムフィルタは、従来のハニカムフィルタでは2～20セル／1000セル程度であったストー漏洩セル比率を1セル／1000セル以下というレベルにまで向上させたものである。このようなハニカムフィルタは、内部欠陥が少なく、濾過性能（捕集効率）に優れる。

【0076】

なお、本発明のハニカムフィルタは、少なくとも多孔質ハニカム構造体（即ち、目封止部以外の部分）が、コーチェライトによって構成されているものであることが好ましい。コーチェライトは熱膨張係数が小さいため、耐熱衝撃性に優れ、熱応力によるクラックの発生を効果的に防止することができる点において好ましい。

【実施例】

【0077】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下に示す実施例、及び比較例に記載された平均粒子径については、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、商品名：セディグラフ5000-02型、（株）島津製作所製等）により測定した50%粒子径の値を使用した。

【0078】

(実施例1)

[ハニカム成形体の製造]

骨材粒子原料として、タルク（平均粒子径 $21\mu\text{m}$ ）40質量%、カオリン（平均粒子径 $11\mu\text{m}$ ）18.5質量%、アルミナ（平均粒子径 $7\mu\text{m}$ ）14.0質量%、水酸化アルミニウム（平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）15質量%、シリカ（平均粒子径 $25\mu\text{m}$ ）12.5質量%の比率で混合されたコーチェライト化原料を用意した。

【0079】

上記の骨材粒子原料100質量部に対して、第1の造孔材としてカーボン（コークス：平均粒子径 $27\mu\text{m}$ ）5.0質量部、バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース8.0質量部を添加し、これをプローシェアミキサ（商品名：プローシェアミキサ、太平洋機工（株）製）により3分間混合した。この際、プローシェアミキサの攪拌条件は、プローシェア駆動軸の回転数を100 rpm、チョッパ駆動軸の回転数を3000 rpmとした。

【0080】

次いで、第2の造孔材としてアクリル樹脂系マイクロカプセル（平均粒子径 $50\mu\text{m}$ ）2.2質量部を上記プローシェアミキサに投入し、同様にして3分間混合した。更に、分散剤（界面活性剤）として脂肪酸石鹼（ラウリン酸カリウム）0.1質量部、分散媒として水35質量部を用意し、これらの混合溶液を、上記プローシェアミキサ内に噴霧・添加しながら、同様にして3分間混合することにより、成形用配合物（湿粉）を得た。

【0081】

上記のようにして得られた成形用配合物（湿粉）については、シグマニーダによる混練を行い、更に、真空減圧装置を備えたスクリュー式の押出混練機（真空土練機）による混練を行って、円筒状（外径 $300\text{mm}\phi$ ）に押し出された坏土を得た。

【0082】

上記のようにして得られた坏土については、ハニカム成形体の隔壁と相補的な形状のスリットを有する口金を用いてラム式押出成形機による押出成形を行い、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム形状に成形した。この際、ラム式押出成形機の内部に目開きが $233\mu\text{m}$ のスクリーンを配置し、坏土を、このスクリーンを通過させた後に口金から押し出した。この成形物を誘電乾燥し、熱風乾燥することによって完全に乾燥し、ハニカム成形体を得た。このハニカム成形体は、所定の寸法となるように両端面を切断した。

。

【0083】

上記のようにして得られたハニカム成形体は、端面（セル開口面）形状が外径229mmの円形、長さが254mmであり、セル形状は1.16mm×1.16mmの正方形セル、隔壁の厚さが300μm、セル密度が約300セル/平方インチ（46.5セル/cm²）、総セル数が19085セルのものであった。

【0084】

[ハニカムフィルタの製造]

上記のようにして得られたハニカム成形体の多数のセルの一方の開口部と他方の開口部とを互い違いに目封止することによって目封止ハニカム成形体を得た。目封止の方法としては、ハニカム成形体の一方の端面に、粘着シートを貼着し、画像処理を利用したレーザ加工によりその粘着シートの目封止すべきセルに対応する部分のみに孔開けをしてマスクとし、そのマスクが貼着されたハニカム成形体の端面をセラミックスラリー中に浸漬し、ハニカム成形体の目封止すべきセルにセラミックスラリーを充填して目封止部を形成する方法を採用した。

【0085】

セラミックスラリーとしては、骨材粒子原料としてハニカム成形体と同じ骨材粒子原料を使用し、骨材粒子原料100質量部に対し、バインダとしてメチルセルロース0.5質量部、分散剤として特殊カルボン酸型高分子界面活性剤（商品名：ポイズ530、花王（株）製）0.3質量部、分散媒として水50質量部を加えて30分間混合することにより調製したものを用いた。その粘度は25Pa·sとした。

【0086】

上記のようにして得られた目封止ハニカム成形体を熱風乾燥することによって完全に乾燥した後、この目封止ハニカム成形体を1420℃の温度で7時間焼成することによって、一部のセルに導入された被処理流体が多孔質の隔壁を透過して隣接するセルに流入する際に、隔壁において夾雜物が捕捉されるように構成されたハニカムフィルタを得た。

【0087】

(比較例1)

成形原料（骨材粒子原料、造孔材、バインダ、分散剤、分散媒）の混合にプローシェアミキサではなく、シグマニーダを用い、60分間混合したことを除いては、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを得た。

【0088】

[評価]

上記実施例1、及び比較例1のハニカムフィルタについては、ストートプリント試験によりストート漏洩セル比率を算出し、ハニカムフィルタの内部欠陥の程度、即ち、フィルタの濾過性能（捕集効率）について評価した。

【0089】

ストートプリント試験は、特公平5-658号公報に記載の方法に準じて、図3に示すような、ハニカムフィルタ21をその周縁部を気密的に封止した状態で支承する支持台32と、支持台32に連結された、黒鉛粒子を含むガスを供給するストートジェネレータ34と、黒鉛粒子を捕集するスクリーン36（白い布を使用した）と、スクリーン36を透過したガスを回収する排気筒38とからなる検査装置を用いて行った。

【0090】

まず、支持台32上に、上記実施例1、及び比較例1のハニカムフィルタ21を載置し、ハニカムフィルタ21の上端面に排気筒38をセットし、ハニカムフィルタ21を支持台32と排気筒38の間に挟持した状態で固定した。この状態でストートジェネレータ34から約70g/時間の量で供給される黒鉛粒子を含むガスをハニカムフィルタ21の一方の端面側からセル内に流し込み、ハニカムフィルタ21にストートを5g/リットルの量だけ堆積させた。

【0091】

次いで、ハニカムフィルタ21の上端面にスクリーン36を密着させた後、そのスクリーン36の上から再度排気筒38をセットし、ハニカムフィルタ21及びスクリーン36を

支持台32と排気筒38の間に挟持した状態で固定した。この状態でストージェネレータ34から約70g/時間の量で供給される黒鉛粒子を含むガスをハニカムフィルタ21の一方の端面側からセル23内に流し込み、他方の端面側に密着させた通気性のあるスクリーン36に捕集された黒鉛粒子の像（即ち、黒点）を観察し、その数をカウントした。

【0092】

その結果、実施例1のハニカムフィルタは、スト漏洩セル比率が0.5セル/1000セル（即ち、1セル/1000セル以下）であり、内部欠陥が少なく、濾過性能（捕集効率）に優れるものであった。一方、比較例1のハニカムフィルタは、2.5セル/1000セルであり、内部欠陥が少なからず存在し、濾過性能（捕集効率）が不十分なものであった。

【0093】

なお、実施例1、及び比較例1のハニカムフィルタのスト漏れを起こした部分を切断し観察したところ、実施例1のハニカムフィルタについては孔径0.5mm程度の小孔が若干観察された程度であり、内部欠陥の程度としては許容できるレベルであったが、比較例1のハニカムフィルタについては長さ10~100mm程度のさくくれや切れ等が少なからず観察され、内部欠陥の程度としては許容できるレベルを超えるものであった。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明のハニカム成形体の製造方法は、内部欠陥が少なく濾過性能（捕集効率）に優れたハニカムフィルタの製造に好適に用いることができる。また、本発明のハニカムフィルタは、公害防止等の環境対策、高温ガスからの製品回収等の用途で用いられる集塵用・水処理用のフィルタ、特にディーゼル機関から排出されるパティキュレートを捕集するディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】多孔質ハニカム構造体を用いたハニカムフィルタの例を示す模式図である。

【図2】多孔質ハニカム構造体の例により、「ハニカム形状」を説明する模式図である。

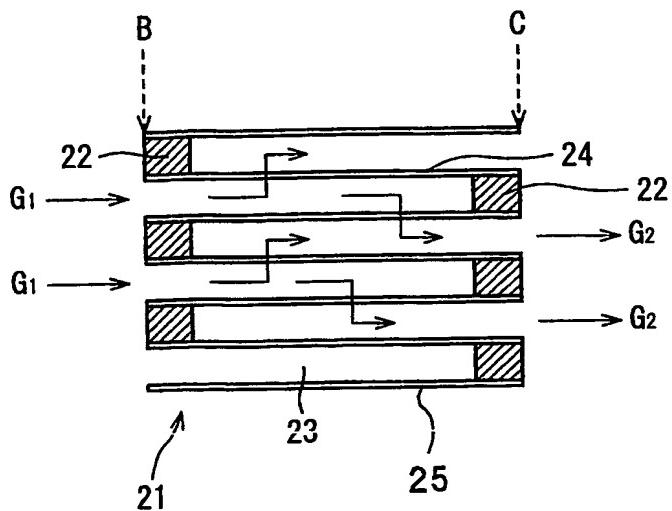
【図3】ストプリント試験に用いる検査装置を説明する模式図である。

【符号の説明】

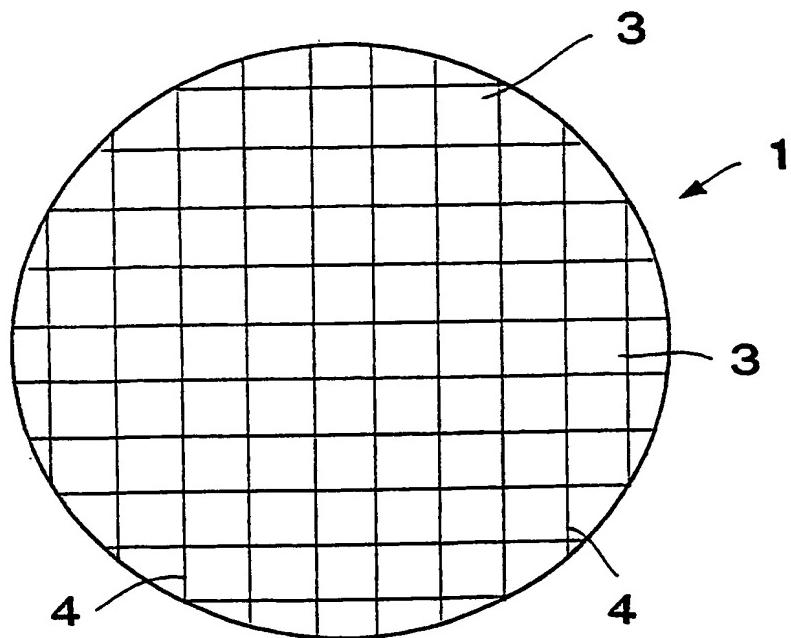
【0096】

1, 25…多孔質ハニカム構造体、3, 23…セル、4, 24…隔壁、22…目封じ部、
21…ハニカムフィルタ、31…検査装置、32…支持台、34…ストージェネレータ、
36…スクリーン、38…排気筒、40…給気管、42…切替弁、44…排気管、46…
押さえメッシュ、B…入口側端面、C…出口側端面、G₁…被処理ガス、G₂…処理済ガス
。

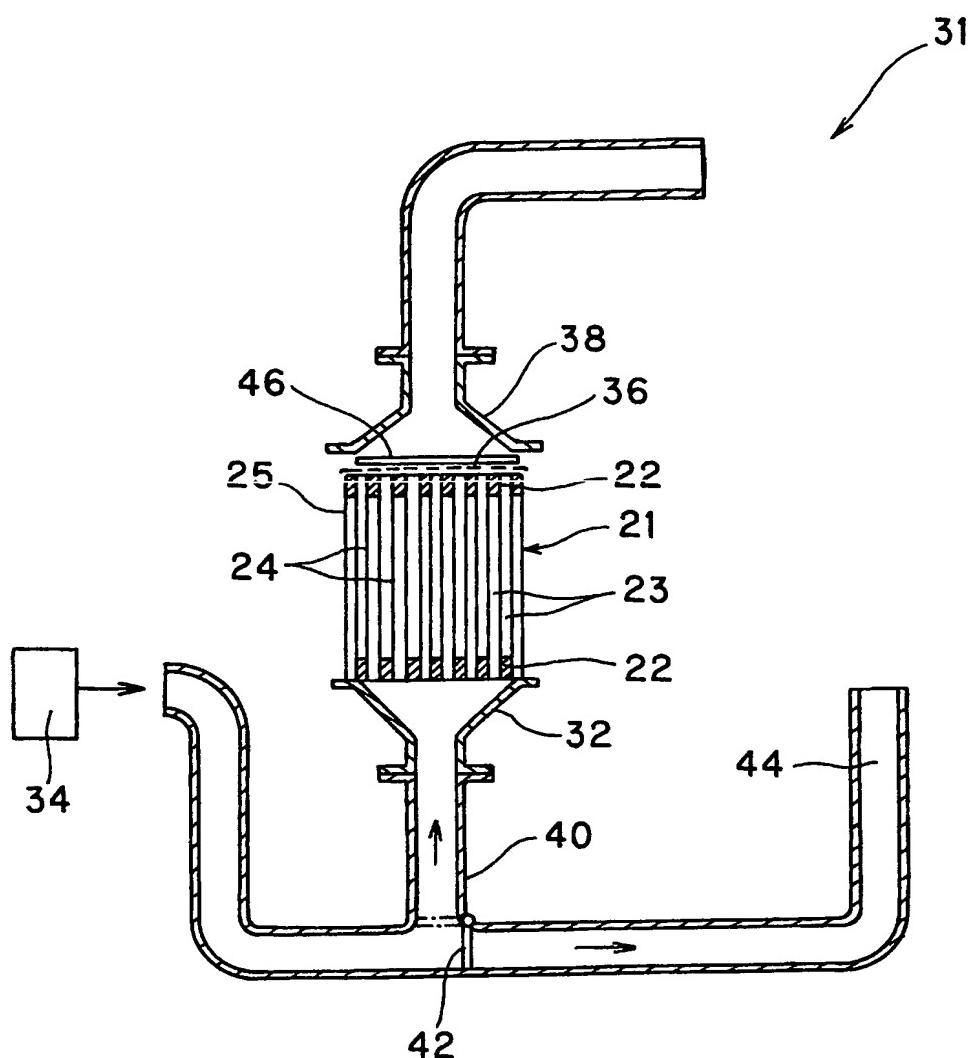
【書類名】図面
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】工程数の増加や作業の煩雑化を伴うことなく、簡便に内部欠陥の発生を防止し得るハニカム成形体の製造方法を提供する。

【解決手段】骨材粒子原料と水とを含む成形原料を混合する際に、成形原料に対して剪断力を加えながら攪拌して、成形原料中に含まれる骨材粒子原料のうちの微粒子が凝集して形成される凝集塊を粉碎することにより、凝集塊の粉碎物が均一に分散された成形用配合物（湿粉）を得るハニカム成形体の製造方法。

【選択図】なし

特願 2003-295888

出願人履歴情報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社